

11 Диэлектрические свойства и фазовые переходы в кристаллах твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$

© А.У. Шелег¹, В.Г. Гуртовой¹, В.В. Шевцова¹, В.А. Алиев²

¹ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

² Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

E-mail: hurtavy@physics.by

(Поступила в Редакцию 21 июля 2011 г.)

Приведены результаты исследования зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности монокристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ от температуры и состава. Установлено, что с увеличением x значения диэлектрической проницаемости ϵ и электропроводности σ уменьшаются, а с ростом температуры увеличиваются. На кривых температурных зависимостей $\epsilon = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ для кристаллов $TlInS_xSe_{2-x}$ обнаружены аномалии в виде максимумов, свидетельствующие о наличии фазовых переходов в этих кристаллах. Показано, что с ростом значений x температуры фазовых переходов увеличиваются.

1. Введение

Кристаллы $TlInS_2$ и $TlInSe_2$ являются типичными представителями большой группы тройных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ с ярко выраженной слоистой структурой. Исследование слоистых кристаллов этого семейства представляет в настоящее время интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Большинство кристаллов этой группы, как правило, проявляют как полупроводниковые, так и сегнетоэлектрические свойства. Кроме того, у некоторых представителей этого семейства обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых сверхструктур и их преобразованием с изменением температуры [1,2]. При исследовании диэлектрических свойств кристаллов $TlInS_2$ [3–5] на кривых $\epsilon = f(T)$ в области температур фазовых переходов при $T_1 \approx 216$ и $T_c \approx 204$ К обнаружены аномалии в виде максимумов. В [6,7] при исследовании теплоемкости и кристаллографических параметров кристалла $TlInSe_2$ обнаружены фазовые переходы при $T_1 = 135$ и $T_2 = 185$ К. Авторы полагают, что эти переходы обусловлены наличием несоизмеримой фазы в области температур $T_1 - T_2$. В работе [8] также исследовалась теплоемкость кристалла $TlInSe_2$ в области низких температур (4.2–300 К), однако никаких аномалий на кривой $C_p = f(T)$ не обнаружено. При исследовании диэлектрических характеристик кристалла $TlInSe_2$ в [9] обнаружен ФП, обусловленный образованием несоизмеримой фазы при $T_i = 210$ К и переходом ее с понижением температуры в соразмерную с расщеплением ФП на два при $T_{c1} = 200$ и $T_{c2} = 196.8$ К. Различия в значениях температур ФП в разных источниках для кристаллов этого семейства, вероятно, можно

объяснить тем, что эти слоистые кристаллы склонны к политипизму [10,11]. В [10] показано, что в кристалле $TlInS_2$ могут наблюдаться чистые поли типы со значением параметра элементарной ячейки $c_1 \approx 15$ Å, $c_2 \approx 60$ Å и $c_3 \approx 120$ Å, а температуры ФП из несоизмеримой в соразмерную фазу будут соответственно $T_{c1} \approx 204$, $T_{c2} \approx 215$ и $T_{c3} \approx 201$ К. Иногда в кристаллах может образовываться смесь поли типов; и тогда в области ФП наблюдается несколько аномалий. Кроме того, модулированная структура очень чувствительна к состоянию образца (структурные дефекты, примеси и т.д.), что также будет сказываться на температурах ФП.

Кроме чисто научного интереса слоистые кристаллы этих соединений представляют значительный практический интерес. Предварительные результаты исследований показали, что эти кристаллы являются перспективными материалами для изготовления на их основе фотоэлектрических преобразователей, анализаторов спектров, тензорезисторов, детекторов рентгеновского и нейтронного излучений [12].

Следует отметить, что соединение $TlInS_2$ кристаллизуется в моноклинную кристаллическую структуру с пр. гр. C_{2h}^6 с параметрами элементарной ячейки $a = 10.90$ Å, $b = 10.95$ Å, $c = 14.82$ Å, $\beta = 100.21^\circ$ [13], а соединение $TlInSe_2$ в тетрагональную кристаллическую структуру пр. гр. $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 8.075$ Å, $c = 6.847$ Å [14]. На основе соединений $TlInS_2$ и $TlInSe_2$ образуется непрерывный ряд твердых растворов [15].

Поскольку в кристаллах $TlInS_2$ и $TlInSe_2$ наблюдаются последовательности фазовых переходов, представляло интерес выяснить, как эти ФП будут проявляться в твердых растворах на основе этих соединений.

Целью данной работы являлось исследование влияния состава на диэлектрические свойства и температуры ФП кристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$.

2. Методика эксперимента

Диэлектрические характеристики (ϵ и σ) исследуемых твердых растворов измерялись с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля $10^3 - 10^6$ Hz. Измерения ϵ и σ в зависимости от температуры проводились в режиме квазистационарного непрерывного нагревания образцов со скоростью ≈ 0.5 K/min. Охлаждение образца, который помещался в специальный держатель, производилось парами жидкого азота. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором с помощью нагревателя, который помещался на держателе образца. Температура образца измерялась хромель-копелевой термопарой, спай которой находился на поверхности образца. Образцами для измерений служили монокристаллические пластинки исследуемых твердых растворов с размерами $\approx 5 \times 5 \times 1$ mm. Измерения диэлектрических характеристик исследуемых кристаллов проводились вдоль кристаллографического направления [001], поскольку эти кристаллы слоистые и поверхности слоев совпадают с кристаллографической плоскостью (001).

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ кристалла TlInS₂, измеренная вдоль кристаллографического направления [001] на частотах измерительного поля 10^4 и 10^6 Hz. Как видно из рисунка, значения ϵ с ростом температуры увеличиваются. Наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости — с ростом частоты значения ϵ уменьшаются во всей исследованной области температур, что обусловлено релаксационными процессами,

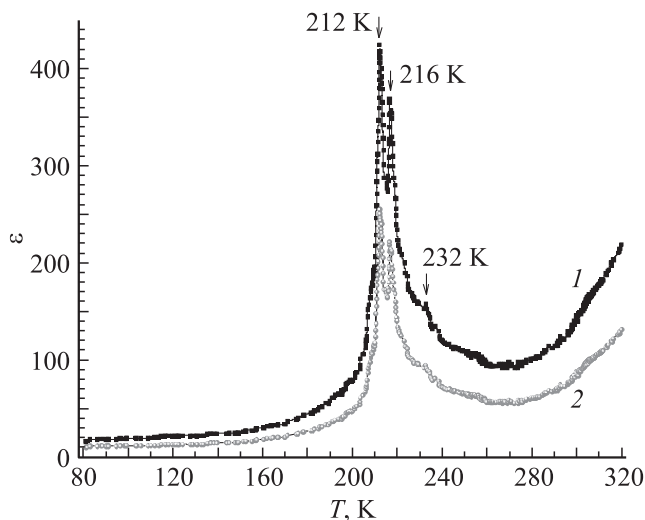


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов TlInS₂ на частотах 10^4 (1), 10^6 Hz (2).

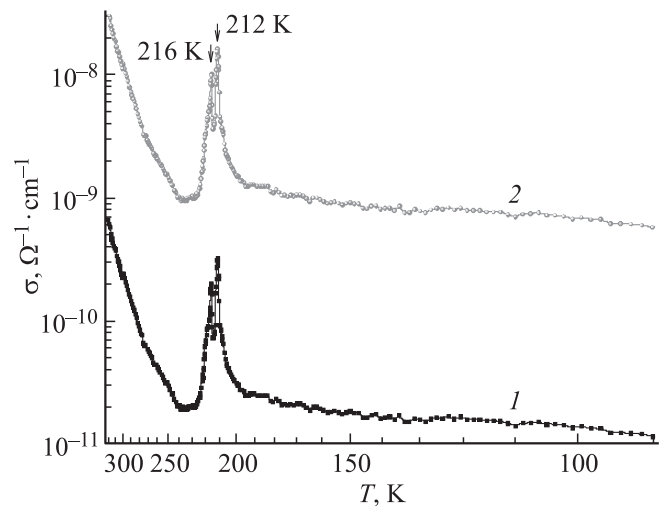


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов TlInS₂ на частотах 10^4 (1), 10^6 Hz (2).

происходящими в кристалле. На кривой $\epsilon = f(T)$ наблюдаются аномалии при $T_{c2} \approx 212$ и $T_{c1} \approx 216$ K в виде максимумов и $T_i = 232$ K в виде небольшого перегиба. Эти аномалии обусловлены последовательностью ФП в этом кристалле при изменении температуры. При охлаждении кристалла TlInS₂ происходит ФП из парафазы в несоизмерную фазу при $T_i = 232$ K. При дальнейшем уменьшении температуры несоизмерная фаза переходит в соизмерную, причем ФП расщепляется на два и аномалии проявляются при $T_{c1} \approx 216$ и $T_{c2} \approx 212$ K. Аналогичные результаты получены в [16]. При исследовании диэлектрической проницаемости кристалла TlInS₂ в [16] при T_c на кривой $\epsilon = f(T)$ обнаружена аналогичная аномалия в виде двух близко расположенных максимумов (разница 3 K). Авторы [16] считают, что такое расщепление ФП на два близко лежащих по температуре перехода обусловлено наличием слабых нарушений кристаллической решетки (дефекты, примеси и др.). Следует отметить, что, кроме нарушений кристаллической решетки, причиной этого может быть наличие политипных модификаций в кристалле TlInS₂, так как кроме расщепления ФП наблюдается увеличение значений их температур.

На рис. 2 приведена температурная зависимость удельной электропроводности σ кристалла TlInS₂. Видно, что с ростом температуры и частоты измерительного поля значения σ увеличиваются. На кривой $\sigma = f(T)$ в области ФП несоизмерная—соизмерная фаза также наблюдаются две аномалии при $T_{c1} = 216$ и $T_{c2} = 212$ K. Однако при $T_i = 232$ K на кривой $\sigma = f(T)$ никаких аномалий нет.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , измеренные на разных частотах для кристалла TlInSe₂. Также как и в случае TlInS₂, значения ϵ для TlInSe₂ с ростом температуры увеличиваются и наблюдается значительная дисперсия во всей исследованной области температур. На кри-

вой температурной зависимости $\epsilon = f(T)$ обнаружены три аномалии при $T_i = 210$, $T_{c1} = 200$ и $T_{c2} = 196.8$ K, соответствующие ФП из парафазы в несоизмерную фазу (T_i) и из несоизмерной фазы в соизмерную, причем тоже происходит расщепление на два (T_{c1} и T_{c2}).

Были проведены исследования удельной электропроводности кристалла $TlInSe_2$ в зависимости от температуры и частоты измерительного поля. Показано, что на кривой $\sigma = f(T)$ при $T_{c1} = 200$ и $T_{c2} = 196.8$ K наблюдаются аномалии в виде максимумов. С ростом температуры и частоты значения σ кристалла $TlInSe_2$ увеличиваются.

На рис. 4 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от температуры и состава для кристал-

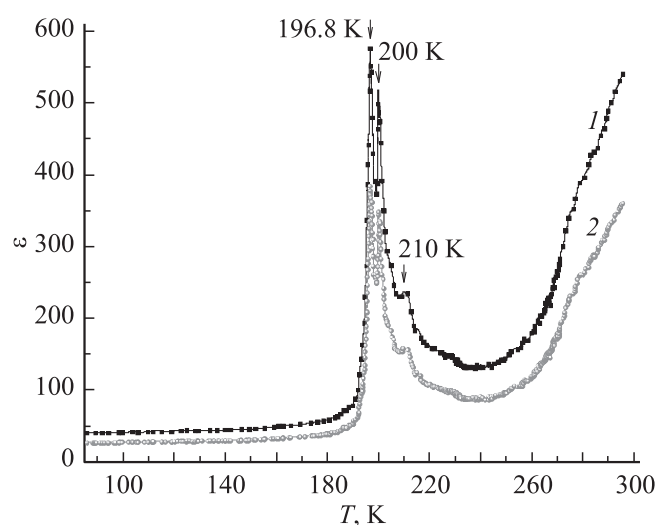


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $TlInSe_2$ на частотах 10^4 (1), 10^6 Hz (2).

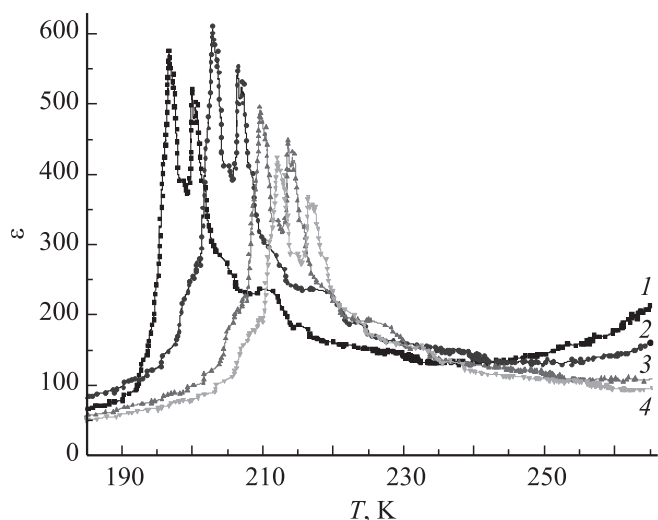


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ в области фазовых переходов на частоте 10^4 Hz: 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.8$; 3 — $x = 1.2$; 4 — $x = 2$.

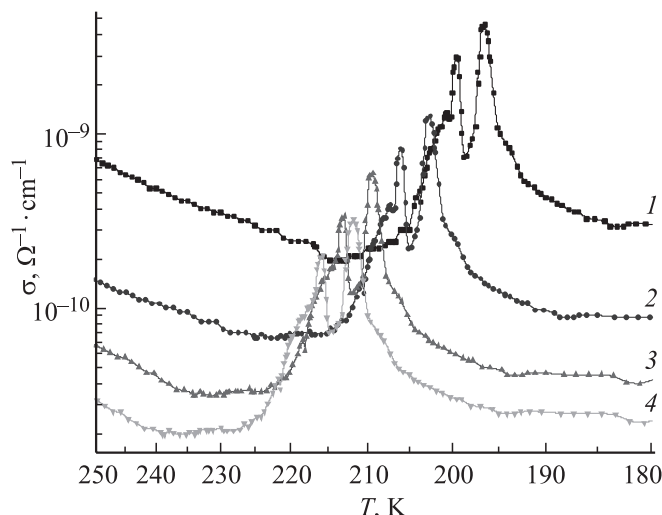


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ в области фазовых переходов на частоте 10^4 Hz: 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.8$; 3 — $x = 1.2$; 4 — $x = 2$.

лов $TlInS_xSe_{2-x}$, измеренные на частоте 10^4 Hz. Из рисунка видно, что для кристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ также как и для тройных соединений $TlInS_2$ и $TlInSe_2$ на кривых $\epsilon = f(T)$ наблюдаются аномалии в температурной области существования несоизмерной и соизмерной фаз. Следует отметить, что температуры фазовых переходов T_i , T_{c1} и T_{c2} этих кристаллов очень сильно зависят от состава и с ростом x смещаются в область более высоких температур (см. таблицу). Наблюдается уменьшение значений ϵ с ростом x .

Температуры фазовых переходов монокристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ в зависимости от состава

x	Температура ФП		
	T_i , K	T_{c1} , K	T_{c2} , K
0	210	200	196.8
0.8	219	206	202.6
1.2	225	213	209.6
2	232	216	212

Измерения удельной электропроводности σ монокристаллов твердых растворов $TlInS_xSe_{2-x}$ показали, что с ростом температуры значения σ увеличиваются для всех составов, а с ростом x значения σ значительно уменьшаются. На кривых $\sigma = f(T)$ наблюдаются аномалии, которые соответствуют температурам ФП и совпадают с температурами, полученными из измерений $\epsilon = f(T)$ для этих кристаллов (рис. 5).

Обращают на себя внимание очень малые по абсолютной величине значения электропроводности как исследованных соединений, так и твердых растворов на

их основе. Из графиков видно, что с ростом температуры характер электропроводности изменяется. На кривых $\sigma = f(T)$ можно выделить, по крайней мере, три участка с различной энергией активации (рис. 2). Рассчитанные нами значения ΔE кристаллов TlInS_2 для $\Delta T_1 \approx 80\text{--}200$, $\Delta T_2 \approx 240\text{--}280$ и $\Delta T_3 \approx 280\text{--}320$ К равны 0.028, 0.165 и 0.27 eV соответственно. Установлено, что с уменьшением x значения температур этих участков уменьшаются. Можно сделать вывод, что электропроводность в этих кристаллах имеет комплексный характер и с увеличением температуры происходит плавный переход от преимущественно несобственной, релаксационной проводимости при температурах ниже 220 К к проводимости, обусловленной основными носителями заряда при температуре выше 280 К.

4. Заключение

Проведены исследования диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов твердых растворов $\text{TlInS}_x\text{Se}_{2-x}$ в зависимости от температуры и состава. Выявлена дисперсия изученных свойств: с ростом частоты значения ε и σ увеличиваются, а с возрастанием x — уменьшаются. Обнаружено проявление последовательности фазовых переходов парафаза—несоразмерная фаза—соразмерная фаза в этих кристаллах на кривых $\varepsilon = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ в виде аномалий, причем ФП несоразмерная фаза—соразмерная фаза расщепляется на два близко лежащих по температуре перехода. Установлено, что с измерением состава при увеличении x ФП смещаются в область высоких температур.

Список литературы

- [1] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Алахвердиев, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 6, 245 (1984).
- [2] А.У. Шелег, О.Б. Площ, В.А. Алиев. ФТТ **36**, 1, 245 (1994).
- [3] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микайлов. ФТТ **35**, 2, 348 (1993).
- [4] E. Senturk, L. Tumbek, F.A. Mikailov, F. Salehli. Cryst. Res. Technol. **42**, 6, 626 (2007).
- [5] F.A. Mikailov. Cryst. Res. Technol. **44**, 1, 82 (2009).
- [6] O.Z. Alekperov, M.A. Aljanov, E.M. Kerimova. Turkish J. Phys. **22**, 11, 1053 (1998).
- [7] В.А. Алиев, М.А. Алджанов. Неорганические материалы **34**, 3, 274 (1998).
- [8] K.K. Mamedov, A.M. Abdulaev, E.M. Kerimova. Phys. Status Solidi A **94**, 115 (1986).
- [9] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. ФТТ **53**, 3, 443 (2010).
- [10] О.З. Алекперов, А.И. Наджафов. Неорганические материалы **45**, 1, 9 (2009).
- [11] О.З. Алекперов, А.И. Наджафов. Неорганические материалы **40**, 12, 1423 (2004).
- [12] И.В. Алексеев. ПТЭ **3**, 9 (2008).
- [13] S. Kashida, Y. Kobayashi. J. Phys.: Cond. Matter **11** 1027 (1999).
- [14] D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 207 (1973).
- [15] А.М. Ахмедов, А.Э. Бахымов, А.А. Лебедев, М.А. Якобсон. ФТП **12**, 3, 520 (1978).
- [16] Б.Р. Гаджиев, Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ **38**, 1, 3 (1996).